

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520111151568

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

若干共轭型钺杂环的合成及反应性研究

Studies of the Syntheses and Reactivities of Several
Conjugated Osmacycles

黄海平

指导教师姓名: 张 弘 副教授

专 业 名 称: 有机化学

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 5 月



**Studies of the Syntheses and Reactivities of Several Conjugated
Osmacycles**

**A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master**

By

Haiping Huang

Supervised by

Asso. Prof. Hong Zhang

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2015

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

目 录

中文摘要.....	I
-----------	---

英文摘要.....	II
-----------	----

第一章 绪论

1.1 金属苯	1
1.1.1 金属苯的反应性	2
1.1.1.1 芳香亲电取代反应	2
1.1.1.2 芳香亲核取代反应	3
1.1.1.3 与过渡金属的配位反应	4
1.1.1.4 配体取代反应	5
1.1.1.5 环加成反应	5
1.1.1.6 亲核加成反应	6
1.1.1.7 形成环戊二烯衍生物的反应	7
1.2 金属杂环戊二烯的反应	8
1.2.1 插入反应	8
1.2.2 去金属化反应	9
1.2.3 其他的反应	10
1.3 金属杂环内联烯的合成与反应性	10
1.4 本论文选题依据和研究内容	13
1.5 参考文献	14

第二章 稳定的碘代钨苯的合成与反应性研究

2.1 前言	20
2.2 结果与讨论	21
2.2.1 稳定的碘代金属苯的合成	21
2.2.2 含一个 CO 配体的碘代钨苯的反应性研究	29
2.2.3 含2,2-联吡啶配体的碘代钨苯的反应性研究	35

2.4 实验部分	41
2.5 参考文献	45

第三章 含环外亚胺官能团的钌杂环戊二烯的反应性研究

3.1 前言	49
3.2 结果与讨论	50
3.3 小结	55
3.4 实验部分	55
3.5 参考文献	56

第四章 钌杂五元环内联烯的反应性研究

4.1 前言	59
4.2 结果与讨论	60
4.2.1 含双季磷的异钌苯酮化合物的合成	60
4.2.2 钌杂五元环内联烯并硫杂环丁烯化合物的合成	64
4.2.3 钌杂五元环内联烯化合物和氯化亚铜的反应性研究	68
4.3 小结	71
4.4 实验部分	71
4.5 参考文献	73

第五章 论文的创新性和研究工作展望

5.1 论文的创新性	77
5.2 研究工作的展望	77

附录：硕士期间的研究成果和发表的论文	78
--------------------------	----

致谢	79
----------	----

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
----------------------------------	----------

Abstract in English	II
----------------------------------	-----------

Chapter 1 Introduction

1.1 Metallabenzene	1
1.1.1 The Reactivities of Metallabenzene	2
1.1.1.1 Electrophilic Aromatic Substitution Reactions	2
1.1.1.2 Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions	3
1.1.1.3 Formation of η^6 -Metallabenzene Complexes	4
1.1.1.4 Ligand Substitution Reactions.....	5
1.1.1.5 Cycloaddition Reactions.....	5
1.1.1.6 Nucleophilic Addition Reactions.....	6
1.1.1.7 Formation of Cyclopentadiene Complexes	7
1.2 Reactivities of Metallacyclopentadiene	8
1.2.1 Insertion Reactions	8
1.2.2 Demetallations	9
1.2.3 Other Reactions	10
1.3 Syntheses and Reactivities of Metallacycloallene	10
1.4 Objectives and Contents of this Dissertation	13
1.5 References	14

Chapter 2 Syntheses and Reactivities of Stable Iodoosmabenzene

2.1 Introduction	20
2.2 Results and Discussion	21
2.2.1 Syntheses of Stable Iodoosmabenzene.....	21
2.2.2 Reactivities of an Osmabenzene Containing One Carbon Monoxide	

Ligand.....	29
2.2.3 Reactivities of an Osmabenzene Containing 2,2-Bipyridine	35
2.3 Conclusions	41
2.4 Experimental Section	41
2.5 References	45
Chapter 3 Reactivities of Osmacyclopentadiene Containing the Outer Ring Imine Functional Group	
3.1 Introduction	49
3.2 Results and Discussion	50
3.3 Conclusions	55
3.4 Experimental Section	55
3.5 References	56
Chapter 4 Reactivities of Five-Membered Osmacycloallene	
4.1 Introduction	59
4.2 Results and Discussion	60
4.2.1 Syntheses of Iso-Osmabenzene Containing two PPh ₃ Substituents.....	60
4.2.2 Syntheses of Five-Membered Osmacycloallene Containing a Sulfur-Cyclobutene	64
4.2.3 Reactivities of Five-Membered Osmacycloallene with CuCl.....	68
4.3 Conclusions	71
4.4 Experimental Section	71
4.5 References	73
Chapter 5 Innovation and Future Work	
5.1 Innovations	77
5.2 Future Work	77
Appendix: Publications	78
Acknowledgements	79

摘 要

金属杂芳香化合物由于兼具金属有机化合物和芳香化合物的性质而备受瞩目。目前,各种新型结构的金属杂芳香化合物相继问世,而针对卤代金属苯(金属苯上含有卤素取代基的化合物)的研究却相对较少。本论文合成了两例稳定的碘代金属苯并研究了其反应性。此外,论文还考察了钪杂环戊二烯和钪杂五元环内联烯这两类金属杂环化合物的反应性。本论文主要分为以下五个部分:

第一章为绪论,简要介绍了金属苯、金属杂环戊二烯以及金属杂环内联烯的合成与反应性研究。阐述了本论文的选题依据和研究内容。

第二章合成了两例稳定的碘代钪苯,并考察了其反应性。发现不稳定的碘代钪苯通过配体取代反应可生成稳定的碘代钪苯。通过考察碘代钪苯的反应性,发现一氧化碳取代的碘代钪苯可与胺反应,生成钪杂环戊二烯类化合物;2,2-联吡啶取代的碘代钪苯可与醇钠/醇发生移位取代反应,合成了邻位烷氧基取代的钪苯化合物。

第三章研究了含环外亚胺官能团的钪杂环戊二烯化合物的反应性。考察了钪杂环戊二烯与炔丙醇或联烯硼酸酯的反应,合成了氮杂金属双五元环化合物。

第四章研究了钪杂五元环内联烯化合物的反应性。发现在钪催化剂的作用下,钪杂五元环内联烯与三苯基膦、三乙胺及苯乙炔等试剂反应,于不同溶剂中分别生成了含双季膦的异钪苯酮化合物及钪杂五元环内联烯并硫杂环丁烯化合物。此外还研究了钪杂五元环内联烯化合物与氯化亚铜的反应,合成了一个结构新颖的钪杂环戊烯酮化合物。

第五章是论文的创新性和研究工作展望。

关键词: 金属苯, 金属杂环戊二烯, 金属杂环内联烯, 反应性, 金属有机共轭杂环

Abstract

The chemistry of metalla-aromatics has become a hot topic due to their aromaticity as well as various reactivities. So far, the report of halogenated metallabenzene is still very rare (only a few examples of halogenated metallabenzene were synthesized, however, their reactivities had not been reported). In this dissertation, we developed a easy and feasible method to synthesize a stable iodosmabenzene via ligand substitution reactions in a high yield and its reactivity was further investigated. In addition, the syntheses and reactivities of some osmacyclopentadienes as well as osmacycloallenes have also been thoroughly studied. This dissertation consists of five chapters as follows.

In chapter 1, the syntheses and reactivity of metallabenzene, metallacyclopentadienes, and metallacycloallenes are briefly reviewed. Then, The research objectives and plan of this dissertation are presented.

In chapter 2, two different types of stable iodoosmabenzene were synthesized via the ligand substitution reactions. Reaction of an osmabenzene containing one carbon monoxide ligand with amines gave the corresponding osmacyclopentadiene. Reaction of an osmabenzene containing a 2,2-bipyridine ligand with sodium alkoxide, affords a cine-substituted product.

In chapter 3, the reactivity of an osmacyclopentadiene containing a outer imine functional group was investigated. Treatment of the osmacyclopentadiene with propargyl alcohol or boric acid ester-substituted allene resulted in the formation of fused five-membered osmabicycle complexes.

In chapter 4, the reactivity of a five-membered osmacycloallene was investigated. An iso-osmabenzenone containing two phosphonium substituents and a five-membered osmacycloallene containing a sulfur-cyclobutene ring were produced via the five-membered osmacycloallene. Moreover, reaction of the five-membered osmacycloallene with CuCl reagent gave novel conjugated osmacycles by domino reaction.

In chapter 5, the innovation of this dissertation was summarized and the prospect of this research was presented.

Keywords: Metallabenzene; Metallacyclopentadiene; Metallacycloallene;
Reactivity; Conjugated Osmacycles

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

金属有机化学是一门研究含金属-碳键的金属有机化合物的合成、结构、反应、性能及应用的学科，是与无机化学、有机化学、结构化学、量子化学及催化化学等相互交叉渗透的学科。金属有机化学的研究起始于十九世纪金属有机化合物 Zeise 盐的发现。近五十年来，金属有机化学不仅在理论研究上取得了丰硕成果；而且，一些金属有机化合物在工业生产领域也获得了重要应用。金属有机化学已成为化学学科中最活跃和最富有生命力的研究领域之一。

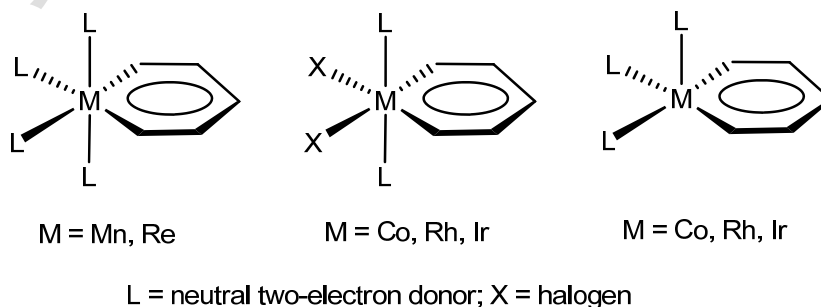
过渡金属元素种类较多，且通常具有多种价态以及未充满的 d 和 f 轨道等特点，使得过渡金属配合物通常具有较高的反应活性。因此，过渡金属配合物在分子结构设计和应用方面存在着广阔的发展空间。

以下将结合本论文的研究内容，简要介绍三类过渡金属有机化合物——金属苯、金属杂环戊二烯及金属杂环内联烯的研究进展。

1.1 金属苯

金属苯是一种具有金属杂六元环结构的配合物，金属苯也可看成是苯环上的一个 CH 基团被一个含配体的过渡金属取代的金属杂环己三烯化合物。1979 年，Thorn 和 Hoffmann^[1]在 Hückel 分子轨道计算的理论上预言了三类过渡金属杂环化合物的存在（如 Scheme 1.1 所示），并预言了这几类化合物存在着离域键且可能具有芳香性。

Scheme 1.1



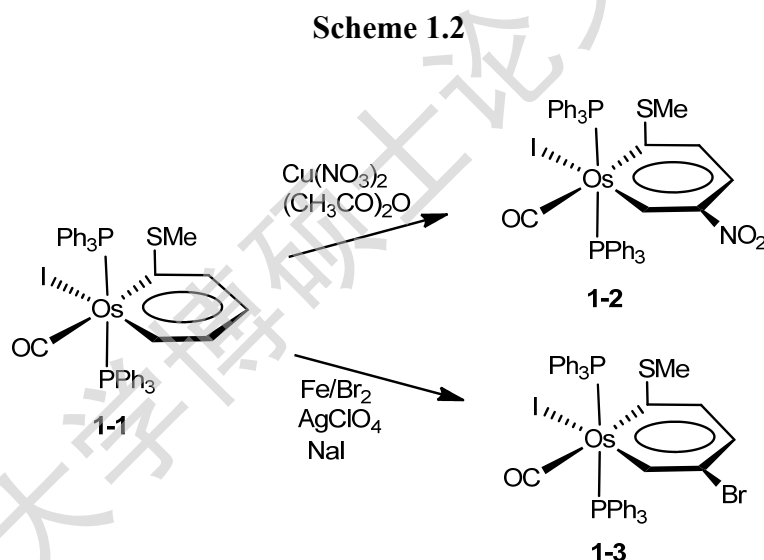
三年后，Roper 等成功合成出首例稳定的金属苯——钌苯^[2]，但学术界对金属苯领域的研究直到二十一世纪以后才迅速发展，新的研究方向是围绕着新的合成方法以及新的中心金属而展开的，因此获得了很多结构新颖的金属苯^[3-7]。随

后更多的金属杂芳香化合物被合成出来,例如已见报道的金属杂五元芳香化合物就包含有金属杂环戊二烯、金属呋喃、金属噻吩、金属吡咯等,而对于更具代表性的金属杂六元芳香化合物也已有多篇综述性文献总结了其研究进展^[8-15]。

1.1.1 金属苯的反应性

金属苯是金属杂芳香化学中被广泛研究的对象。根据金属杂芳香体系与传统芳烃的相似或相异的化学性质,可将金属苯的反应分为两类:一是由于金属苯具有芳香性,其能发生亲电取代、亲核取代、与过渡金属配位等三类反应;二是由于金属中心的存在,其具有过渡金属的反应活性,从而能发生配体取代、环加成、亲核加成、形成环戊二烯基配合物等四类反应。

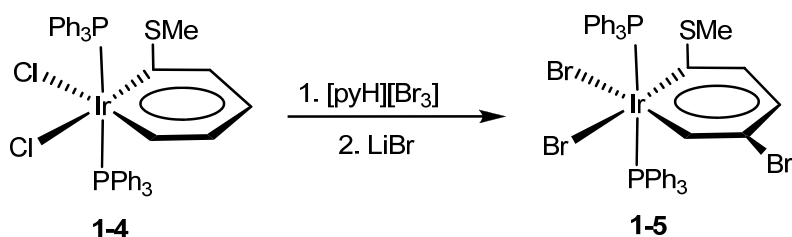
1.1.1.1 芳香亲电取代反应



2000年, Roper等首次报道了金属苯的芳香亲电取代反应^[2]。如 Scheme 1.2所示, 钌苯 **1-1** 与 $\text{Cu(NO}_3)_3/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 和 Fe/Br_2 等反应, 发生了经典芳环亲电取代反应, 分别得到了 4-位硝基钌苯 **1-2** 和 4-位溴代钌苯 **1-3**。

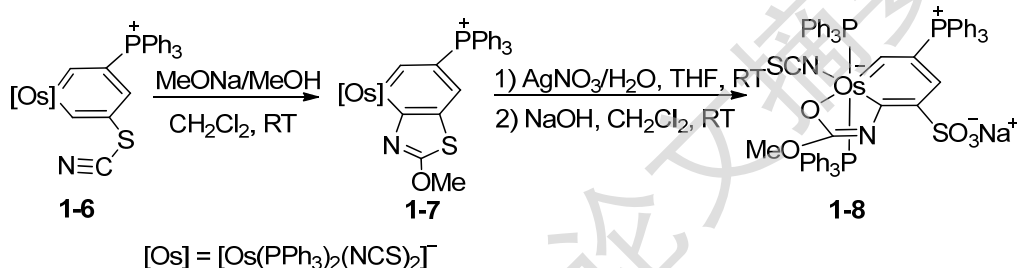
2008年, Roper等又报道了首例铱苯的芳香亲电取代反应^[16]。铱苯 **1-4** 与 $[\text{pyH}][\text{Br}_3]$ 试剂反应得到了溴代铱苯 **1-5**, 该反应的结果符合定位效应规则 (Scheme 1.3)。

Scheme 1.3



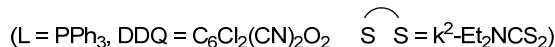
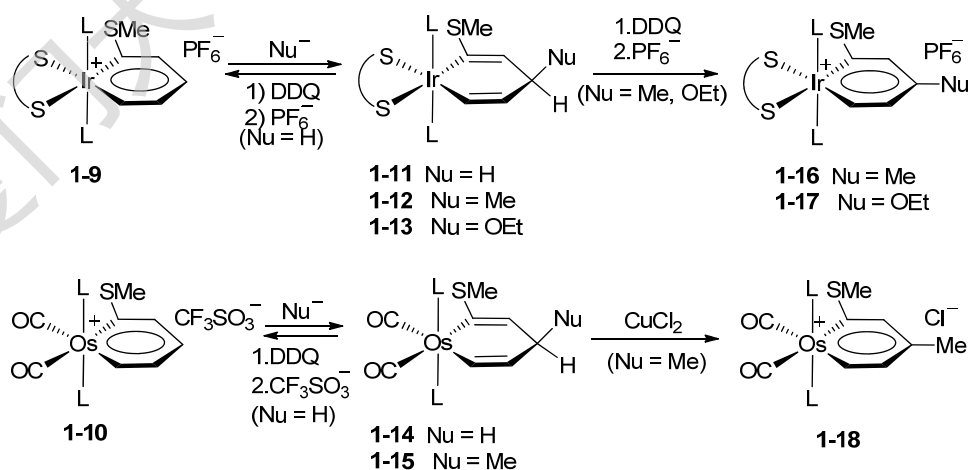
1.1.1.2 芳香亲核取代反应

Scheme 1.4



2009年, 本课题报道了首例金属苯分子内的芳香亲核取代反应^[17]: 在MeONa的作用下, 钌苯**1-6**发生分子内的芳香亲核取代反应, 脱去一分子氢负离子实现增环, 得到首例金属苯并噻唑**1-7**。化合物**1-7**通过氧化反应得到首例金属苯并噻唑**1-8** (Scheme 1.4)。

Scheme 1.5

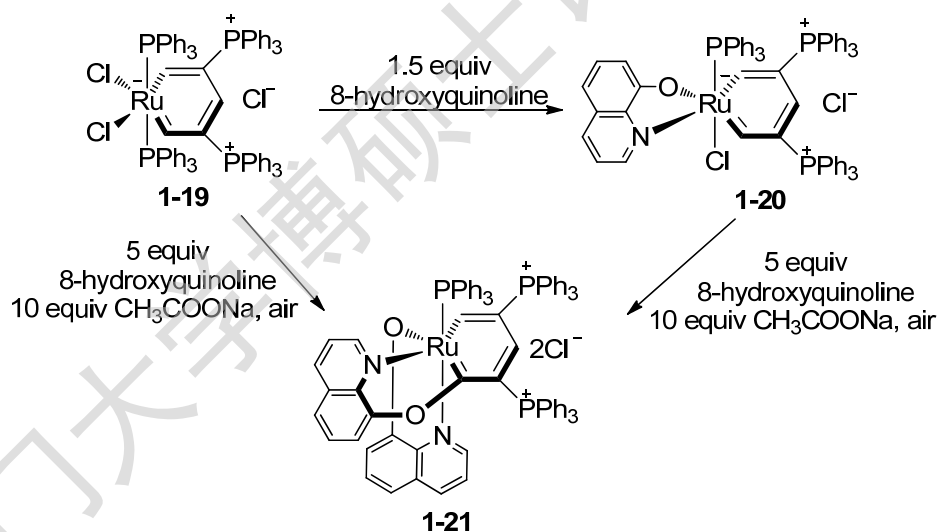


2010年, Wright等^[18]通过钌苯**1-9**和钌苯**1-10**分别与NaBH₄、MeLi或EtONa

等亲核试剂反应，得到了相应的1,4-金属杂环己二烯**1-11–1-15**。这些金属杂环己二烯在DDQ或CuCl₂等氧化剂的作用下，转化成相应的金属苯（Scheme 1.5），首次实现了金属苯分子间的芳香亲核取代反应。文中采用收敛的Fukui函数对亲核取代反应中的活性位点进行了理论计算，结果表明：C1、C3、C5都是很好的亲核位点。作者认为由于空间位阻的原因，反应中亲核试剂只进攻位阻较小的C3位置而未进攻位阻较大的C1和C5位置。

2011年，本课题组报道了首例含第二过渡系金属钌苯的芳香亲核取代反应^[19]。双季磷取代钌苯**1-19**在中性环境下与8-羟基喹啉反应时，只发生配体取代反应生成钌苯**1-20**；而在碱性环境下与过量8-羟基喹啉反应时，不仅发生配体取代反应，还可以发生芳香亲核取代反应生成钌苯**1-21**。此外，钌苯**1-20**在碱性环境下与过量8-羟基喹啉继续反应也能发生芳香亲核取代反应得到钌苯**1-21**（Scheme 1.6）。

Scheme 1.6



1.1.1.3 与过渡金属的配位反应

金属苯具有芳香性的另一种体现是以配体的形式参与到与其它过渡金属的配位反应^[20-24]，形成配位型金属苯。1991年，Bleeke等发现了首例以金属苯作为配体与其他过渡金属进行配位反应。如Scheme 1.7所示，铱苯**1-22**与钼配合物反应时，金属苯与对二甲苯相互交换后，金属苯配位到金属钼上，生成化合物**1-23**^[23]。2009年，Haley等发现铂苯**1-24**与钼配合物反应，铂苯作为六电子给体与甲苯交换位置得到化合物**1-25**^[24]。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.